

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06111727 A**

(43) Date of publication of application: **22.04.94**

(51) Int. Cl.

**H01J 29/20**  
**C23C 14/08**

(21) Application number: **04258587**

(71) Applicant: **SONY CORP**

(22) Date of filing: **28.09.92**

(72) Inventor: **ASAI NOBUTOSHI**

**(54) LOW LIGHT SCATTERING PHOSPHOR AND  
MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To lower the reflectance of the surface of a phosphor by coating the surface of the phosphor with a light permeative material having almost the same refractive index as the square root of the refractive index of the phosphor.

CONSTITUTION: The surface of a phosphor is coated with a coating material which is a mixture of  $\text{SiO}_2$  with  $\text{TiO}_2$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The refractive index of  $\text{SiO}_2$  is about 1.4 and the refractive index of  $\text{TiO}_2$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is larger than that and the refractive index of the mixture can be

adjusted to be near 1.55, which is the square root of the refractive index 2.4 of  $\text{ZnS}$ , a matrix of a blue- or green- emitting phosphor. The thickness of the light permeative coating material is preferably  $(1+4+m/2) \cdot \lambda/n'$  and the reflectance to the outside light is lowered and no reflection condition that the light emitted from the phosphor inside is not absorbed is produced and thus light scattering is prevented. wherein (m) stands for 0 or position integer,  $\lambda$  for wavelength of visible light, (n') for refractive index of the coating material. As a result, images with high contrast and black color emphasized are obtained.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-111727

(43)公開日 平成6年(1994)4月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 J 29/20		8326-5E		
C 2 3 C 14/08		9271-4K		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-258587	(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22)出願日	平成4年(1992)9月28日	(72)発明者	浅井 伸利 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(74)代理人	弁理士 山口 邦夫 (外1名)

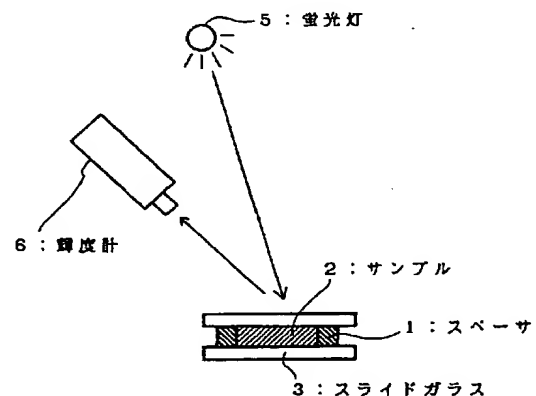
(54)【発明の名称】 低光散乱蛍光体とその製造方法

(57)【要約】

【目的】 蛍光体表面の表面反射を低下させ、高輝度、高コントラストの画像を得ることができる低光散乱蛍光体とその製造方法を提供する。

【構成】 屈折率を $n$ とする蛍光体の表面に、 $n^{1/2}$ あるいは $n^{1/2}$ に近似する値の屈折率 $n'$ を有する光透過性材料を被覆してなる。

外光反射強度測定法を示す概略図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 屈折率を $n$ とする蛍光体の表面に、 $n^{1/2}$ あるいは $n^{1/2}$ に近似する値の屈折率 $n'$ を有する光透過性材料を被覆してなることを特徴とする低光散乱蛍光体。

【請求項2】 前記被覆された光透過性材料膜の膜厚が $(1/4 + m/2) \cdot \lambda / n'$  ( $m$ は0または正整数、 $\lambda$ は可視光の波長)であることを特徴とする請求項1記載の低光散乱蛍光体。

【請求項3】 前記被覆された光透過性材料が、シリカと該シリカの屈折率よりも高い屈折率を有する光透過性無機材料の超微粒子からなることを特徴とする請求項1記載の低光散乱蛍光体。

【請求項4】 前記シリカの屈折率よりも高い屈折率を有する光透過性無機材料がチタニアあるいはアルミナ等であることを特徴とする請求項3記載の低光散乱蛍光体。

【請求項5】 シリカと該シリカの屈折率よりも高い屈折率を有する光透過性無機材料の超微粒子を混合分散させた溶媒内に蛍光体を分散させて該蛍光体表面に前記超微粒子を凝着させた後、前記溶媒中の溶剤を除去し、前記超微粒子を凝着させた蛍光体を焼成することを特徴とする低光散乱蛍光体を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

\*

$$d = \lambda / 4 n$$

.....(1)

ここで $\lambda$ ：光の波長例えば550nm,

$n$ ：シリカ膜の屈折率 $\sim 1.4$

【0006】とすれば、良いとしている。この方法は外光に対する反射率を下げ、蛍光体内部からの蛍光体は吸収しないので有効な方法である。しかし、青色及び緑色の蛍光体の母材である硫化亜鉛( $ZnS$ )の屈折率は2.4程度であり、最適なコート材の屈折率は1.55となる。従って、生成法にもよるがシリカ膜は屈折率が1.4程度であり、最適な材料とは言えない。

【0007】そこで、本発明は蛍光体表面の表面反射を低下させ、高輝度、高コントラストの画像を得ることが可能な低光散乱蛍光体とその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題は本発明によれば、屈折率を $n$ とする蛍光体の表面に、 $n^{1/2}$ あるいは $n^{1/2}$ に近似する値の屈折率 $n'$ を有する光透過性材料を被覆してなることを特徴とする低光散乱蛍光体によって解決される。

【0009】本発明では、前記被覆された光透過性材料膜の膜厚が $(1/4 + m/2) \cdot \lambda / n'$  ( $m$ は0または正整数、 $\lambda$ は可視光の波長)であることが好ましい。

\*【産業上の利用分野】本発明は陰極線管(CRT)や電界発光(EL)等を使用される低光散乱蛍光体とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】通常、カラーCRTの蛍光面は赤、緑、青色に発光するドット状あるいはストライプ状の蛍光体層を有し、必要によりこれら蛍光体層の間隙に非発光吸収物質を被覆している。従来、このようなカラーCRTでは画面のコントラストを向上させるため、ブラックを強調する傾向にあるが、蛍光面を形成するパネルガラスの透過率を低下させたり、蛍光体自体にその発光色とほぼ同一の色調を有する吸収材料を添加したり、付着させたりする方法が主な方法として知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような方法を用いても蛍光体表面の反射を十分に改善してコントラストの向上を図ることはできなかった。その理由は、その方法を用いても蛍光体表面を完全に被覆することが技術的に困難なためである。

【0004】一方、特開昭59-191237号公報には蛍光体表面をシリカ( $SiO_2$ )で被覆する方法が提案されている。この方法では、蛍光体表面を被覆するシリカ膜の膜厚( $d$ )を無条件反射である

【0005】

【数1】

【0010】また、本発明では前記被覆された光透過性材料が、シリカと該シリカの屈折率よりも高い屈折率を有する光透過性無機材料の超微粒子からなることが好ましいこの場合、前記シリカの屈折率よりも高い光透過性無機材料がチタニアあるいはアルミナ等であることが好適である。

【0011】更に、上記課題は本発明によればシリカと該シリカの屈折率よりも高い屈折率を有する光透過性無機材料の超微粒子を混合分散させた溶媒内に蛍光体を分散させて該蛍光体表面に前記超微粒子を凝着させた後、前記溶媒中の溶剤を除去し、前記超微粒子を凝着させた蛍光体を焼成することを特徴とする低光散乱蛍光体を製造する方法によって解決される。

【0012】

【作用】本発明によれば、屈折率を $n$ とする蛍光体の表面に $n^{1/2}$ あるいは $n^{1/2}$ に近似する値の屈折率 $n'$ を有する光透過性材料(コート材)を被覆しているため、表面の反射率を従来の蛍光体だけの場合より低下させることができる。

【0013】また本発明では、蛍光体を被覆する材料膜

厚として  $(1/4 + m/2) \cdot \lambda / n'$  ( $m$  は 0 または正整数、 $\lambda$  は可視光の波長) としているため、外光に対する反射率を低下させ、蛍光体内部からの蛍光を吸収しない無反射条件となるため、光の散乱を防止できる。

【0014】また、本発明では蛍光体を被覆する材料膜としてシリカとこのシリカの屈折率より高い屈折率を有する光透過性無機材料、例えばチタニア ( $\text{TiO}_2$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等を用いているため、シリカのみを被覆した場合より屈折率が高くなり、光の散乱を低下させることができる。

【0015】また、本発明では被覆材の中に蛍光体の発光波長での吸収よりもそれ以外の波長での吸収の方が大きい着色材料を添加して用いることができる。更に、本発明によればシリカとこのシリカの屈折率より高い屈折率を有する光透過性無機材料の超微粒子を混合分散させた溶媒中に蛍光体を分散させ、蛍光体表面上記超微粒子を凝着することができ、その後溶媒中の溶剤を加熱等によって除き、焼成しているため蛍光体表面上に上述した材料を被覆することができ、その結果低光散乱蛍光体を得ることができる。

【0016】本発明方法では上記溶媒中の溶剤の除去と前記超微粒子を凝着させた蛍光体の焼成前の前処理としてスプレードライ法による噴射、及び乾燥を行うことも\*

\* できる。

【0017】 )

【実施例】以下、本発明をカラー CRT に適用した実施例を説明する。特に、本実施例では青色蛍光体について説明するが、その他の色の蛍光体についても同様に適用できる。

【0018】蛍光体表面に、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) とチタニア ( $\text{TiO}_2$ ) の混合材料からなる NTL-710D (日産化学製) をコート材として被覆した。このシリカ・チタニア混合材は膜形成後の屈折率が 1.6~1.7 とされている。この屈折率で無反射条件膜厚は、式

(1) から 86 nm となる。しかし、無反射条件になるためには、蛍光体表面に均一の厚さで、光の波長程度の領域で平坦にする必要がある。一般に、蛍光体の表面はそれ程平坦な面ではないので、ミラーで起きるような完全な干渉による無反射化は不可能である。このような場合でも、コーティングの効果はあるが、非干渉条件での反射率低下を考慮すべきである。この場合、反射率

(R) は、各界面での反射率の和と考え、ほぼ (2) 式で与えられる。

【0019】

【数 2】

$$R = \left| \frac{n_f - n_o}{n_f + n_o} \right|^2 + \left| \frac{n_c - n_o}{n_c + n_o} \right|^2 \dots (2)$$

ここで  $n_f$  : 蛍光体の屈折率,  $n_o$  : 空気の屈折率,

$n_c$  : コート材の屈折率

【0020】そして  $n_c = (n_f)^{1/2}$  の時、表面の反射率を最大で半分にすることができる。

【0021】本実施例ではコーティング層であるシリカ・チタニア膜の平均膜厚を 0.5  $\mu\text{m}$  となるように設定、形成した。使用した蛍光体の平均粒径は、6  $\mu\text{m}$  程度である。これらを完全球体 (半径  $r$ ) と仮定して表面\*

$$V_c / V_f = 3d / r$$

【0023】蛍光体とコート材の比重は、それぞれ約 4 と 3 である。ここで、蛍光体重量 80 グラムに対して、固形分濃度が 4 重量%の無機コート材 750 グラムを用意し、これに蛍光体を分散させる。蛍光体は比較的無機コート材中で良く分散した。この蛍光材と無機コート材の混合材を攪拌しながら加熱し、溶剤を蒸発させる。この時、溶媒であるシクロヘキサン等を上記混合材に添加すると蛍光体は沈殿する。この沈殿物を分離し、乾燥した後、この蛍光体の焼結を防止するため軽く砕き、粉状にする。その後、その粉状蛍光体を 400℃ の温度で 30 分程度熱処理して有機成分を蒸発除去する。

【0024】本実施例に対する比較例として、シリカだけの成分のコーティング剤 (日産化学製, NTL-20

30 ※ 上に厚さ  $d$  でコート材を堆積させた場合、蛍光体とコート材のそれぞれの体積 ( $V_c$ ) と ( $V_f$ ) の体積  $V_c / V_f$  は (3) 式ようになる。

【0022】

【数 3】

$$\dots (3)$$

03) を上記実施例と同様の手順で蛍光体表面にコートした。このようなシリカコート蛍光体と、何の処理も施さない (無処理) 蛍光体を、外光の反射率及び蛍光輝度について比較した。これらの測定は、輝度計を用い図 1 に示すような配置で実施した。すなわち、両側に厚さ 0.5 mm のスペーサ 1 を配したサンプル 2 をスライドガラス 3 に挟み、このサンプル 2 から約 2 m 離れた位置に配置された蛍光灯 5 から照射光をサンプル 2 にあて、その反射光の強度を輝度計 6 で測定した。その結果を表 1 に示す。

【0025】

【表 1】

	実施例	比較例 (従来例)	
処理の有無	シリカ・チタニアコート	シリカコート	無処理
外光反射強度 (Cd/m <sup>2</sup> )	66	79	89

【0026】表1に示すように、本発明の実施例であるシリカ・チタニアコートしたものは無処理の蛍光体の場合より、外光の反射強度を25%程度大幅に低減させることができた。一方、比較例としてのシリカコートの場合は無処理の蛍光体の場合より11%程度下げる効果はあったものの、上記のように本発明の効果よりは低かった。このように、本発明の実施例がすぐれた効果を示した原因は、シリカ・チタニアコートの屈折率がシリカコートのそれより蛍光体材料の屈折率によりマッチしているためと思われるが、更に、蛍光体表面のコート状態を電子顕微鏡で観察した結果、シリカコートに比較して本実施例のシリカ・チタニアコートの方法がより均一に蛍光体表面を被覆していることがわかった。この均一被覆によっても、外光反射強度を低減させることが可能と考えられる。

【0027】本実施例では、シリカ・チタニアを蛍光体の被覆材として用いたが、シリカの屈折率より高い屈折

率を有する光透過性材料、例えばアルミナもシリカに混合して用いることができる。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、蛍光体表面の表面反射が従来の蛍光体の場合よりも小さいため、外光の反射散乱を低下させることができ、従来のCRT（陰極線管）に比べて非発光時の蛍光面の明るさが低下して、黒が強調されたコントラストの高い画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】外光反射強度測定法を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 スペーサ
- 2 サンプル
- 3 スライドガラス
- 5 蛍光灯
- 6 輝度計

【図1】

外光反射強度測定法を示す概略図

